

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-311542

(43)Date of publication of application : 04.11.1992

(51)Int.Cl.

C22C 1/00

B22F 1/00

B22F 3/10

(21)Application number : 03-106674

(71)Applicant : POWER REACTOR &
NUCLEAR FUEL DEV CORP

(22)Date of filing :

11.04.1991

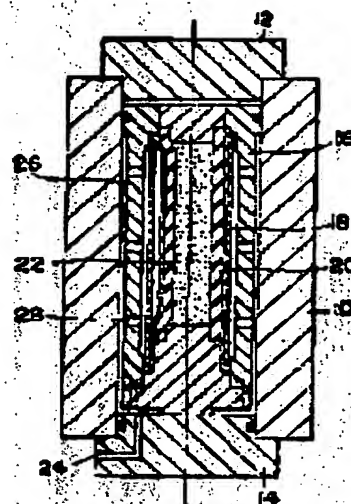
(72)Inventor : SASAO NOBUYUKI
FUNASAKA HIDEYUKI
UEHARA NORIFUMI

(54) MANUFACTURE OF HYDROGEN STORAGE METAL BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture a hydrogen storage metal body having hydrogen occluded quantity, occluding rate and simple treatment at a low cost by compacting palladium metal fine particles having the specific particle size with a rubber press and sintering in non-oxidizing atmosphere.

CONSTITUTION: The palladium fine particles having $\geq 10\mu\text{m}$ particle size, are compacted into the aimed shape with the rubber press. This powder compact formation is executed e.g. by pressurizing a pressurizing rubber mold 18 in a pressure vessel 10 providing an upper and lower covers 12, 14 with pressurizing fluid supplied through a flow passage 24, gap 26 and flow passage 28 to compact the metal particles 22 incorporated in forming rubber mold 20. A green compact obtd. with this, is sintered in non-oxidizing atmosphere. This sintering is desirably executed e.g. at 900°C for $\geq 3\text{hr}$ in pure argon gas atmosphere. By this method, the optional shaped hydrogen storage metal body having very high occluding rate of the hydrogen containing deuterium at the room temp., much hydrogen occluded quantity and easy treatment, is obtd.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application]

BEST AVAILABLE COPY

53

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-311542

(43) 公開日 平成4年(1992)11月4日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|-----------|-----|--------|
| C 2 2 C 1/00 | | C 8928-4K | | |
| B 2 2 F 1/00 | | K 7803-4K | | |
| 3/10 | | K 7803-4K | | |

審査請求 未請求 請求項の数3 (全 4 頁)

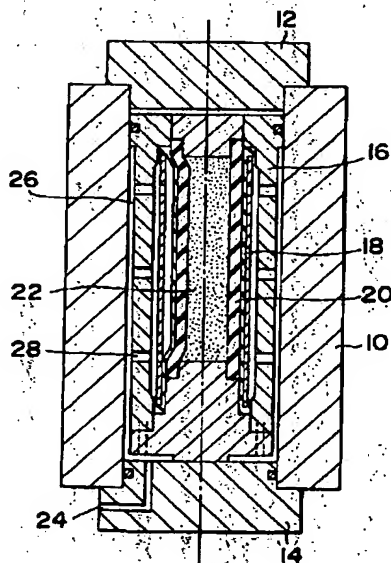
| | | | |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平3-106674 | (71) 出願人 | 000224754 動力炉・核燃料開発事業団 東京都港区赤坂1丁目9番13号 |
| (22) 出願日 | 平成3年(1991)4月11日 | (72) 発明者 | 笹尾 信之 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地33 動力炉・核燃料開発事業団東海事業所内 |
| | | (72) 発明者 | 船坂 英之 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地33 動力炉・核燃料開発事業団東海事業所内 |
| | | (72) 発明者 | 上原 典文 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地33 動力炉・核燃料開発事業団東海事業所内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 茂見 穂 |

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵金属体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 室温での水素ガス・重水素ガスの吸蔵量が大きく且つ吸蔵速度が非常に高く、取り扱いが簡単な水素吸蔵金属体を低コストで製造する。

【構成】 粒径10 μ m以下のパラジウム等の金属微粒子を、ラバープレスで目的形状に圧粉成形し、その圧粉成形体を非酸化性雰囲気中で焼結する。例えば、純アルゴンガス雰囲気中において900℃で3時間以上焼結し、多孔質の焼結体を得る。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒径 $10\mu\text{m}$ 以下のパラジウム金属微粒子を、ラバープレスで目的形状に圧粉成形し、その圧粉成形体を非酸化性雰囲気中で焼結することを特徴とする水素吸蔵金属体の製造方法。

【請求項2】 純アルゴンガス雰囲気中において 900°C で3時間以上の焼結を行う請求項1記載の方法。

【請求項3】 パラジウム金属微粒子に代えて金属チタン微粒子又は金属ウラン微粒子を使用する請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、室温で多量の水素（重水素も含む）ガスを吸蔵しうる多孔質金属体を製造する方法に関するものである。更に詳しく述べると、パラジウム等の金属微粒子を圧粉成形し焼結する水素吸蔵金属体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 金属には水素を吸収して貯蔵する性質があり、このことは古くから知られた事実である。近年、各種の金属・合金について、水素の吸収・放出現象に関する物理的あるいは化学的な研究が系統的に行われ、それによって常温付近で水素ガスを吸収し、加熱すると放出する、所謂「水素吸蔵合金」が開発されてきた。その代表的な例としては鉄-チタン系の合金がある。

【0003】 従来、この種の水素吸蔵合金は、構成元素の化学量論的な比が一定であること及び全体として成分が均一であることなどが要求されるため、一般に金属溶解法により製造している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところでパラジウム（Pd）金属が優れた水素吸蔵特性を呈することは知られているが、微粒子状態の場合には取り扱い難く、用途や使用法の点で大きな制約を受ける。

【0005】 他方、パルク材（溶融固化体）の場合は、パラジウム金属の水素化合物生成反応のエンタルピー変化 ΔH が小さいため、試料温度を変化させても水素吸収速度を大幅に向上させることはできない。

【0006】 しかし技術的には電気分解などの湿式法により水素吸収速度を高めることは可能である。これは、パラジウムを陰極とし、白金等を陽極として水の電気分解を行うと、電離した水素イオンが陰極表面で電子を受け取りパラジウム中に入り込むことを利用した方法である。水素イオンを用いるので吸収速度は極めて高くなるが、水素イオン生成のために電力を使用することになるから、経済的ではないし、装置製作や取扱いが面倒である。

【0007】 本発明の目的は、室温で水素ガス（重水素ガス）の吸蔵量が大きく且つ吸蔵速度が非常に高く、取扱いが簡単であり、しかも製造コストを下げることで

(2)

特開平4-311542

2

できる水素吸蔵金属体の製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 一般に、金属の微粒子はガス吸蔵特性が優れている。本発明はこの現象に着目してなされたものである。本発明は、粒径 $10\mu\text{m}$ 以下のパラジウム金属微粒子を、ラバープレスで目的形状に圧粉成形し、その圧粉成形体を非酸化性雰囲気中で焼結する水素吸蔵金属体の製造方法である。焼結は、例えば純アルゴン（Ar）ガス雰囲気中において 900°C で3時間以上の条件で行うことが望ましい。なお本発明において「水素吸蔵」とは、重水素（D）吸蔵も含む広い概念の用語として用いている。

【0009】 本発明には、パラジウム金属に代えて、金属ウラン微粒子又は金属チタン微粒子を用いる場合も含まれる。

【0010】

【作用】 金属微粒子の圧粉成形体を焼結するとスポンジ状の多孔質焼結体を得られる。この焼結体は多孔質であるため水素（重水素）ガスが浸透し易く、室温での水素吸蔵速度が非常に高くなり、水素吸蔵量も多くなる。圧粉成形法を採用しているため任意の形状に製造でき、取扱い易くなる。

【0011】

【実施例】 図1は本発明方法における圧粉成形工程で用いるラバープレス装置の一例を示す説明図である。中心線の右半分は組み込み時の状態を、左半分は加圧時の状態をそれぞれ示している。円筒状の圧力容器10の上端部と下端部にそれぞれ上蓋12及び下蓋14を設ける。圧力容器10の内部にアタッチメント本体16を装着し、その内側に加圧ゴム型18と成形ゴム型20とを取り付ける。そして該成形ゴム型20の内部に成形すべき金属微粒子22を充填する。

【0012】 粒径約 $10\mu\text{m}$ のパラジウム金属微粒子（純度99.9%以上）を、上記のラバープレス装置の成形ゴム型20内に充填し、装置外部から加圧流体を供給して約 $1\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で圧粉成形した。加圧流体は、下蓋14に形成した流路24、圧力容器10とアタッチメント本体16との隙間26、及びアタッチメント本体16に形成してある流路28などを通して送り込まれ、加圧ゴム型18を押圧する。そして成形ゴム型20によって金属微粒子22を加圧成形する。本発明で充填する金属微粒子22には結合剤などを混入する必要はない。粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であれば、このようなラバープレスで目的形状に成形できる。ラバープレスを用いるのは、金属微粒子のみによって直接成形できることと、全方向から圧力をかけることができ、任意の形状の成形体を得ることができるためである。

【0013】 次に、このようにして得たパラジウム金属微粒子の圧粉成形体を焼結する。焼結工程で使用する加

(3)

特開平4-311542

3

熱炉の一例を図2に示す。加熱炉40は、炉心管42の外周に加熱コイル44を配置した雰囲気制御が可能な構成の炉である。炉心管40内に圧粉成形体30を挿入し、所定の条件で焼結する。パラジウム金属微粒子の圧粉成形体の場合、焼結条件は下記の通りとした。

①焼結温度…900℃

②焼結時間…3時間以上

③焼結雰囲気…純アルゴンガス中

④ガス流通条件…50ml/分

得られた焼結体における充填密度は約56.5%（比重6.8）であった。

【0014】ところで低温核融合研究において、乾式法（重水素ガスを金属に吸蔵させる方式）では、パラジウムやチタンが用いられる。パラジウムは水素吸蔵金属であるが、その吸蔵速度はチタンに比較してかなり小さい。本発明方法により製造した金属焼結体は多孔質であり、それを使用することにより、簡単に多量の重水素ガスを吸蔵させることができ、その吸蔵速度も大きい。以下、その特性について説明する。

【0015】図3は本発明により得られたパラジウム金属微粒子焼結体についての重水素ガスの吸蔵特性線図で*

*ある。横軸は測定時間（1目盛りが10分間に相当する）を示し、縦軸は重水素ガスD₂の圧力を示している。測定は、圧力容器内に弁付き重水素ガス配管と圧力計を取り付け、内部に焼結体試料を設置して室温で行った。最初、a点（580Torr）まで重水素ガスを送入し、そのまま放置すると約15分後にはb点（115Torr）まで圧力が低下する。その分、重水素ガスが焼結体試料に吸蔵されたことになる。以下同様に、c点まで重水素ガスを送入してd点まで放置し、更にe点まで重水素ガスを送入してf点まで放置した。このことから、焼結体試料に多量の重水素ガスが急速に吸蔵されていくことが分かる。

【0016】本発明の有効性を示すため、パラジウム金属の微粒子焼結体とバルク材との重水素吸蔵性能の比較結果を表1に示す。この比較データは、外部から重水素ガス圧力を常に500Torr以上負荷し、平衡圧が500Torrになるまで放置したときのPd原子比及び吸収ガス量を求めたものであり、Pd原子比は増加重量により計算した値である。

【0017】

【表1】

| 材料及び形態 | Pd原子比 | 吸収ガス量 |
|-----------|-----------------------|-----------|
| Pd-微粒子焼結体 | PdD _{0.4} | 1928 Torr |
| Pd-バルク材 | PdD _{0.0246} | 70 Torr |

【0018】上記の実施例はいずれもパラジウムについての結果であるが、チタン又はウランの微粒子を用いて同様の方法で得た焼結体も優れた水素吸蔵特性を示す。金属微粒子の粒径を10μm以下としたのは、10μmを超えたらバープレスで成形し難くなるからである。焼結雰囲気は、不活性ガス雰囲気その他、水素ガスによる還元性雰囲気でもよい。

【0019】

【発明の効果】本発明は上記のように、金属微粒子をラバープレスで成形するため、用途に見合った任意の形状の水素吸蔵金属体を製造でき、使用し易い。そして得られる水素吸蔵金属体は多孔質であるため、通常のバルク材に比して室温での水素（重水素）吸蔵速度が非常に高くなり、吸蔵量も増大する。更に鋸式のカッター（高速カッターや放電加工機）で切断しても水素吸蔵特性が変化しないから、薄片が必要な時は容易に所望形状に加工でき、取扱いも非常に簡単となる。更にラバープレスを用いるため、HIP（熱間静水圧プレス）装置などを使用する場合と比較して、製造コストが低くなり有利である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法の成形工程で使用するラバープレスの説明図。

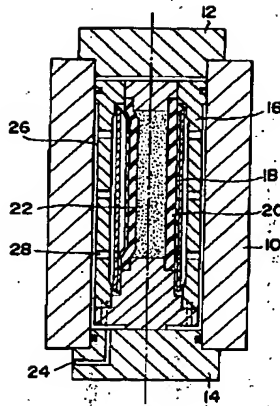
【図2】本発明方法の焼結工程で使用する加熱炉の説明図。

【図3】焼結体試料についての重水素ガスの吸蔵特性線図。

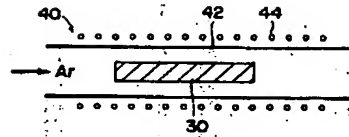
【符号の説明】

- 10 圧力容器
- 12 上蓋
- 14 下蓋
- 16 アタッチメント本体
- 18 加圧ゴム型
- 20 成形ゴム型
- 22 金属微粒子
- 30 圧粉成形体
- 40 加熱炉
- 42 炉心管
- 44 加熱コイル

【図1】



【図2】



【図3】

